

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87970

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

| | | | | |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 J 9/14 | C E Z | 9268-4F | | |
| | C E T | 9268-4F | | |
| // C 0 8 L 25:00 | | 9166-4 J | | |
| 71:12 | | 9167-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-237296

(22)出願日 平成4年(1992)9月4日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 中尾 卓

三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 安井 武

三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 安定化ポリフェニレンエーテル樹脂発泡体

(57)【要約】

【目的】 热安定性に優れたポリフェニレンエーテル樹脂発泡体。

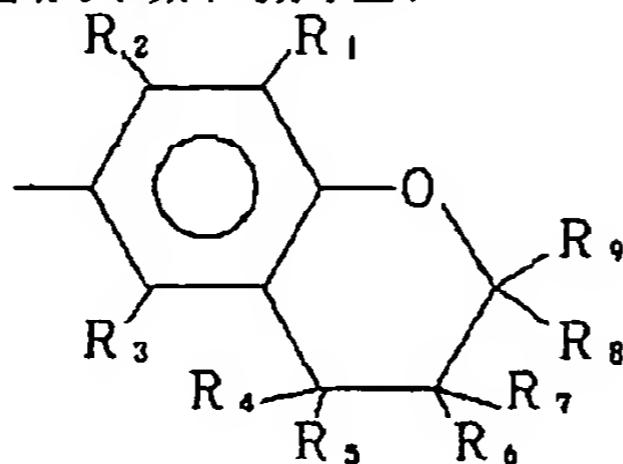
【構成】 末端構造が6-クロマン骨格となるよう環化したポリフェニレンエーテル樹脂からなる発泡体。

【効果】 環化末端をもつポリフェニレンエーテル樹脂は熱酸化劣化に対して高耐性を有するため、その樹脂の発泡体は熱安定性に優れる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(a)で表される環化末端基を、樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100個に対して平均0.01個以上含有し、数平均分子量が*



2

* 1,000~100,000の範囲にあることを特徴とする安定化ポリフェニレンエーテル樹脂の発泡体。

【化1】

(式中、R₁~R₅は、各々独立に、水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、アリール基または置換アリール基であり、R₆~R₉は、各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、ハロゲン基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、N-ラクタム基、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、ニトリル基、アシロキシ基またはアシリル基である。なお、R₆とR₇、R₈とR₉は、各々独立に結合してスピロ環状構造のリングを形成していてよい。)

【請求項2】 請求項1記載の安定化ポリフェニレンエーテル樹脂99~1重量%とポリスチレン系樹脂1~9重量%からなる樹脂組成物の発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車や建築用途等の構造部材、複合芯材等や、耐熱性を要求される包装資材、容器等に使用される耐熱性樹脂発泡体に関するものであり、具体的には、熱的に安定化されたポリフェニレンエーテル(以下、PPEと略す)系樹脂発泡体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリスチレン系の樹脂発泡体の耐熱性を改良する目的で、PPE樹脂、及びPPE樹脂のポリスチレン系樹脂とのブレンド組成物の樹脂発泡体が検討されてきた。たとえば、ポリスチレンとPPE・スチレングラフト共重合体とをブレンドしたスチレン※40

※系重合体発泡体の製造方法(特公昭48-20224号公報)、PPE発泡体のセルの長さと幅を制御する発泡体の製造方法(特公昭50-24331号公報)、PPE系樹脂とPS系樹脂とからなる組成物を揮発性発泡剤で発泡させる製造方法(特開昭56-43054号公報)等である。

【0003】

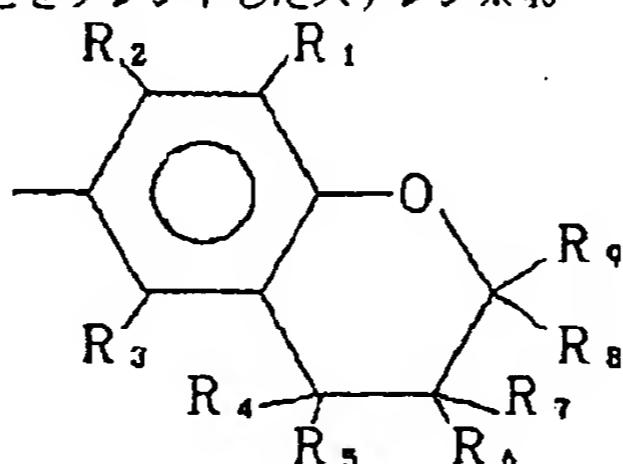
20 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの技術では、PPE樹脂を用いることにより、確かにポリスチレン系樹脂発泡体の耐熱性は向上したもの、PPE樹脂の本質的な欠点である熱酸化劣化を受けやすいという問題が解決されていないため、PPE系樹脂本来の耐熱性を十分に発揮しうる耐熱性発泡体は得られていなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明者らは、発泡成形加工性に優れ、さらに発泡体の熱安定性に優れたPPE系樹脂発泡体を目的とし、銳意研究を重ねた結果、独自の構造をもつ安定化PPE樹脂からなる発泡体を開発するに至った。すなわち本発明は、一般式(a)で表される環化末端基を、樹脂を構成するフェニレンエーテルユニットの100個に対して平均0.01個以上含有し、数平均分子量が1,000~100,000の範囲にあることを特徴とする安定化PPE樹脂の発泡体である。

【0005】

【化2】



(a)

【0006】まず、安定化PPE樹脂の考え方について述べる。従来のPPE系樹脂発泡体に用いられてきたP★50

★ PPE樹脂の熱酸化劣化の原因は、溶融成形の熱により生成するフェノール性水酸基、及び2個のベンゼン環の間

に存在して該ベンゼン環により活性化された極めて酸化されやすいメチレン基によるものと考えられる。この構造のPPE樹脂は通常の射出成形と同様に、発泡体の成形、実使用時に熱酸化劣化の欠点をもつものである。

【0007】したがって、この熱酸化劣化を防止するためには、末端基での反応を防止することが特に有効である。その中でも特に、本発明の発泡体に用いる安定化PPE樹脂は、その末端が6-クロマン基等の環化された構造になっていることに特徴があり、一般式(a)で表される構造をしており、熱酸化劣化に対して高耐性を有する安定化PPE樹脂、または、耐熱酸化劣化性のみならず、成形加工性に優れた、安定化PPE樹脂とポリスチレン系樹脂とからなる組成物である。

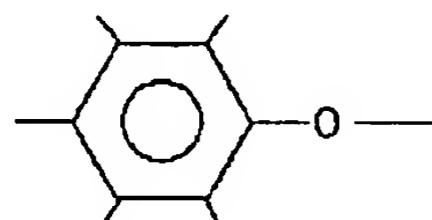
【0008】この独自の構造の安定化PPE樹脂とは、本出願人により特開平2-276823号公報で出願された方法により、PPE樹脂の末端に不飽和化合物(炭素-炭素二重結合を有する化合物)を反応させ、PPE樹脂の末端構造を、いわゆる6-クロマン骨格とし、環化したものであり、溶融成形時の安定性が極めて高い樹脂である。

【0009】本発明の発泡体に用いる安定化PPE樹脂は、一般式(a)で表される環化末端基を、樹脂を構成するPPEユニットの100個に対して平均0.01個以上含有する必要がある。エンジニアリング樹脂として用いる程度の平均分子量(約10,000~30,000)の場合、環化末端基はPPEユニットの100個に対して平均0.15個以上が好ましい。さらに好ましくは平均0.2個以上である。この値が、多ければ多いほど耐熱酸化劣化の点で好ましく、その上限は、樹脂の平均分子量により異なるため数字で規定できないが、末端基の全てが一般式(a)である樹脂がその上限であり、この場合極めて熱的に安定な樹脂となる。

【0010】また、本発明の発泡体に用いるPPE樹脂は、その末端基を除き、繰り返し単位としては、一般に式(b)で表されるフェニレンエーテルユニットを含有するものと定義され、特に限定はない。

【0011】

【化3】



(b)

【0012】本発明のPPE重合体を工業的に有利なフェノール類の酸化カップリング重合で製造する場合に、好ましいフェニレンエーテルユニットに対応するモノマーとしては、(I)2,6-ジメチルフェノール、(I)2-メチル-6-フェニルフェノール、(III)2,3,6-トリメチルフェノール等が挙げられる。モ

ノマー(I)またはモノマー(II)のホモポリマー、あるいはモノマー(I)とモノマー(II)及び/またはモノマー(III)とのコポリマーが本発明の樹脂基本骨格としてのPPE重合体として好ましく用いられる。

【0013】また、本発明のPPE樹脂中には、熱安定性を改善するという主旨に反しない限り、従来PPE樹脂中に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでもかまわない。本発明のPPE樹脂の分子量としては、数平均分子量で1,000~100,000である。その好ましい範囲は、6,000~60,000である。特に、エンジニアリング樹脂の用途として好ましいのは、約10,000~30,000のものである。なお、本発明の数平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレンの検査線を用いて求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0014】前述の如く、本発明においては、全体として一般式(a)で表される6-クロマン末端基等の環化末端基を樹脂中のフェニレンエーテルユニットの100個に対して平均0.01個以上含むことが必要である。この安定化PPE樹脂を製造する場合の不飽和化合物として、好ましいものは、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、メチルスチレン、スチルベン、ケイ皮アルコール、ベンザルアセトン、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸ニトリル、4-ビニルピリジン、2-ビニル-3,5-ジアミノ-(s)-トリアジン等が挙げられる。

【0015】安定化PPE樹脂の製法としては、環化していない末端を有するPPE樹脂を不飽和化合物とを一般公知の方法にて機械的に混合した後、PPE樹脂のガラス転移温度以上に加熱すれば良い。好ましい温度範囲は、ガラス転移温度の20~150°C上であり、さらに好ましくは、50~120°Cである。加熱する時間はその温度との関係で一概にはいえないが、望まれる反応が完了するのに十分の時間加熱すればよい。

【0016】本発明では、安定化PPE樹脂とブレンドするポリスチレン系樹脂として、スチレンの単独重合体の他、相溶性を損なわない範囲で他のエチレン性不飽和モノマーと共に重合した樹脂、またさらには、ゴム状弾性体を含有したスチレン系ブレンド組成物やブロック共重合体及びそれらの水素添加物等が用いられる。具体的には、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸、N-アルキルマレイミド類、N-アリールマレイミド類、ビニルオキサゾリン等とスチレンとの共重合体、また、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂等、さらには、スチレン-ブタジエン系ブロックコポリマー、スチレン-イソブレン系ブロックコポリマー及びそれらの水素添加物等である。中でも、熱安定性

の良好な組み合わせである、スチレンーブタジエン系ブロックコポリマー、スチレンーイソブレン系ブロックコポリマー等の水素添加物が好適に用いられる。

【0017】本発明の発泡体をなす安定化PPE樹脂とスチレン系樹脂とのブレンド比率は、PPE樹脂99～1重量%に対して、スチレン系樹脂1～99重量%と任意の範囲にてブレンドできる。好ましくはPPE樹脂99～30重量%、さらに好ましくは99～50重量%である。本発明の発泡体の製法は、一般公知の発泡体の製法でよく、特にその製造工程上の条件を限定しない。

【0018】たとえば、発泡体ビーズは、予め目的とするポリマー組成のペレットを作り、ペレットを水性懸濁液中で攪拌しながら揮発性発泡剤をペレットに吸収させるか、または、目的とするポリマー組成のペレットを押出機で押し出す途中で揮発性発泡剤を圧入し、これを溶融混練りした後、ダイス小孔ノズルより押し出し水槽中で発泡を抑えるために急冷するかのいずれの方法を用いてもよい。含浸したペレット、いわゆる含浸ビーズは、ビーズ発泡ポリスチレンに代表されるような通常のビーズ発泡体と同様に、成形金型にて任意の成形体に成形できる。

【0019】また、押出発泡にてシート状の発泡体を得ることも、目的とするポリマー組成のペレットを押出機で押し出す途中で揮発性発泡剤を圧入し、これを溶融混練りした後、シート用ダイスより押し出すことにより可能であり、この発泡シートは真空成形等により任意の成形体に加工できる。本発明の発泡体の密度は、適宜その用途を勘案し選択されうるが、0.55～0.015g/cm³の範囲のものが用いられる。好ましくは、0.35～0.020g/cm³、さらに好ましくは0.25～0.035g/cm³の範囲の密度ものが用いられる。

【0020】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細に説明する。

【0021】

【実施例1】原料のPPEは、米国特許4,788,277号明細書に記載されている方法により、ジブチルアミンの存在下に、2,6-キシリノールを酸化カップリング重合して製造した。得られたPPE樹脂の粘度は、0.546であり、ガラス転移温度は、約209°Cであった。このPPE樹脂の100重量部に対してスチレン10重量部を添加して、ヘンシェルミキサーで均一にブレンドした後、スクリューの直径が30mmの二軸押出機（池貝鉄工（株）製PCM-30）中300°Cで溶融混練し、ダイス小孔ノズルより押し出したストランドを、水槽を通してペレットとした。得られたペレットを、¹H-核磁気共鳴スペクトル（日本電子（株）製のGX-270でCOCl₂を溶媒として測定し、テトラメチルシランを基準とした）で分析した結果、スチレンにてキャッピングされた末端基が、主な繰り返し単位の

100個につき、0.25個存在することが、5.02ppmのシグナルの面積値から確認された。また、GPCで求めた数平均分子量は24,500であり、粘度は0.548であった。

【0022】この安定化PPE樹脂のペレットを、n-ペンタン中に25°Cにて150時間浸漬し、n-ペンタンを16部含浸させた後、セル径を均一にするため25°Cにて24時間解放系にてエージングし、含浸量を7部に調整し、発泡性の安定化PPE樹脂ペレットを得た。

10 このペレットを遠赤外加熱炉を用いて、雰囲気温度185°Cにて30秒加熱し、密度0.135g/cm³、平均セル径45μmの発泡体を得た。

【0023】得られた発泡体を160°Cの熱風循環型恒温槽にて、6時間エージングしても、熱酸化劣化に起因すると考えられる発泡体表面の着色は見られず、耐熱性は良好であった。

【0024】

【実施例2】実施例1と同様の方法にて得られた安定化PPE樹脂に、スチレン系飽和型熱可塑性エラストマー（タフテックH1052、旭化成工業（株）製）を20重量%ブレンドした安定化PPE樹脂アロイを得た。この樹脂を用いて、実施例1と同様な方法にて、含浸、発泡させたところ、密度0.140g/cm³、平均セル系40μmの発泡体が得られた。

【0025】得られた発泡体は、160°Cの熱風循環型恒温槽にて、6時間エージングしたところ、熱酸化劣化に起因すると考えられる発泡体表面の着色は見られず、耐熱性も良好であった。

【0026】

【実施例3】スチレンの代わりにα-メチルスチレンを用いる以外は、実施例1と同様の方法にて安定化PPE樹脂ペレットを得た。この樹脂は、α-メチルスチレンにてキャッピングされた末端基が、主な繰り返し単位の100個につき、0.02個存在することが確認された。また、GPCで求めた数平均分子量は23,600であり、粘度は0.531であった。

【0027】この安定化PPE樹脂のペレットを、n-ペンタン中に25°Cにて150時間浸漬し、n-ペンタンを16部含浸させた後、セル径を均一にするため25°Cにて24時間解放系にてエージングし、含浸量を6.5部に調整し、発泡性の安定化PPE樹脂ペレットを得た。このペレットを遠赤外加熱炉を用いて、雰囲気温度185°Cにて30秒加熱し、密度0.150g/cm³、平均セル径45μmの発泡体を得た。

【0028】得られた発泡体は、160°Cの熱風循環型恒温槽にて、6時間エージングしたところ、熱酸化劣化に起因すると考えられる発泡体表面の着色は見られず、耐熱性が良好であった。

【0029】

【比較例1】実施例1で得られた安定化処理を行ってい

ないPPE樹脂を、実施例1と同様な方法にて、含浸、発泡させたところ、ほぼ実施例1と同様の、密度0.135 g/cm³の発泡体が得られた。しかし、得られた発泡体を160°Cの熱風循環型恒温槽にて、6時間エージングしたところ、発泡体表面が褐色に着色した。これは熱酸化劣化に起因すると考えられ、実施例に比較して*

*熱安定性が劣っていた。

【0030】以上の実施例、及び比較例での結果を表1にまとめて示した。

【0031】

【表1】

| No. | 樹脂組成 | 不飽和化合物 | 環化 ^{*3)} 末端基数 (個) | 発泡体密 度(g/cm ³) | 熱安定性 ^{*4)} |
|------|---------------------------------------|---------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| 実施例1 | S-PPE ^{*1)} | スチレン | 0.25 | 0.135 | ○ |
| 実施例2 | S-PPE/H1052 ^{*2)} (80/20) | スチレン | 0.25 | 0.140 | ○ |
| 実施例3 | S-PPE | α-メチル スチレン | 0.02 | 0.150 | ○ |
| 比較例1 | PPE | — | 0 | 0.135 | × |

*1) S-PPEとは、安定化処理されたポリフェニレンエーテル樹脂

*2) H1052とは、スチレン系熱可塑性エラストマー

*3) 主な繰り返し単位の100個あたりの環化末端基数

*4) 160°C 6時間エージング後の発泡体表面の着色性を目視にて
判断し、着色のないものを○とした。

【0032】

【発明の効果】本発明の樹脂発泡体は、末端構造が6-30のポリフェニレンエーテル樹脂発泡体に比べ、熱酸化劣化を受け難く、耐熱性に優れた発泡体である。

※シエーテルを主体とした樹脂の発泡体であるため、従来